

Beitrag zur Kenntnis der komplexbildenden Azofarbstoffe

Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FIKRET IBER

aus Izmir (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952

Beitrag zur Kenntnis der komplexbildenden Azofarbstoffe

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

FIKRET IBER

aus Izmir (Türkei)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1952

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Wizinger* und *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 18. Dezember 1951.

Prof. Dr. *A. Ostrowski*
Dekan.

Herrn *Fikret Iber* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 18. Dezember 1951 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 18. Dezember 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Beitrag zur Kenntnis der komplexbildenden Azofarbstoffe

kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

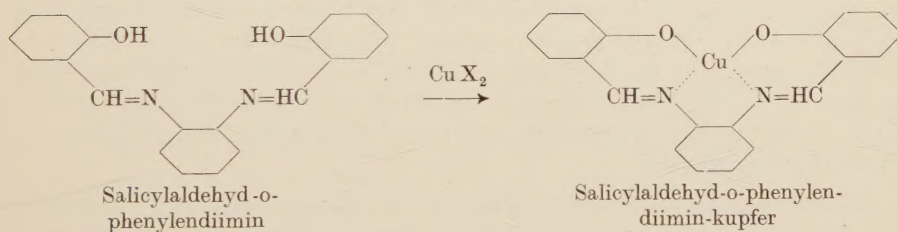
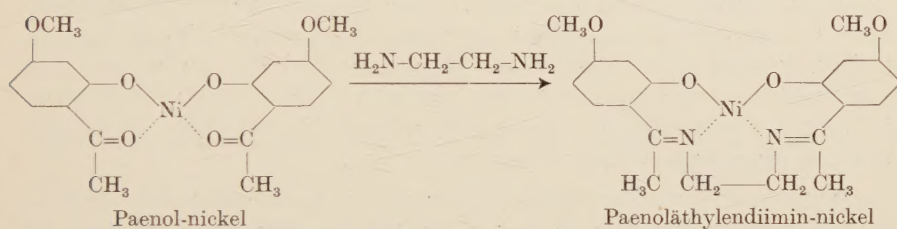


Theoretischer Teil.

P. Pfeiffer, E. Buchholz und O. Bauer haben 1931¹⁾ neuartige innere Komplexsalze dargestellt, indem sie auf die Zink- und Ni-Komplexe von o-oxy-Aldehyden und o-oxy-Ketonen wässriges Ammoniak einwirken liessen, z. B.:



Zwei Jahre später erschien²⁾ eine umfangreiche Arbeit über einen neuen Typ von Komplexen, welche drei o-kondensierte Nebenvaleenzringsysteme enthalten. Diese Komplexe wurden erhalten entweder durch Einwirkung bestimmter Diamine auf innere Komplexe von o-Oxycarbonylverbindungen oder aus den betreffenden *Schiff*'schen Basen und Metallsalzen, z. B.:



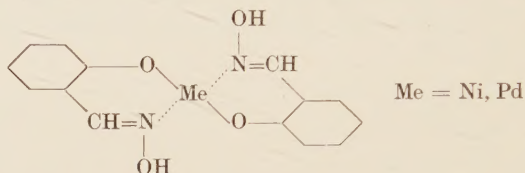
P. Pfeiffer hat von 1937 an mit seinen Mitarbeitern³⁾ die Frage der räumlichen Lage der Liganden in diesen Komplexen untersucht, wobei sich herausgestellt hat, dass derartige Komplexe ebene Struktur

¹⁾ *P. Pfeiffer, E. Buchholz und O. Bauer*, J. prakt. Chem. [2] **129**, 163—177 (1931).

²⁾ *P. Pfeiffer, E. Breith und T. Tsumaki*, Ann. **503**, 84—130 (1933).

³⁾ *P. Pfeiffer, W. Christeleit, Th. Hesse, H. Pfitzner und H. Thielert*, J. prakt. Chem. [2] **150**, 261—316 (1938).

haben müssen, weil man sie nicht in optisch aktive Formen spalten konnte. Die plane Konfiguration der inneren Komplexsalze mit zwei isolierten Ringsystemen ist auch durch wichtige Arbeiten von *E. G. Cox*¹⁾ erbracht worden, welcher Röntgenaufnahmen vom Ni- und Pd-Komplex des Salicylaldoxims machte und ermittelte, dass beide Verbindungen trans-Formen sind.



Der Zweck vorliegender Untersuchung war, Azofarbstoffe aufzubauen, welche an Stelle der Salicylsäure, *Schiff'sche* Basen aus Salicylaldehyd und Diaminen als komplexbildende Komponenten enthalten. Interessant schien uns die Frage nach den Farbtönen der Komplexe und insbesondere das Problem, ob die Komplexe substantiven Charakter haben würden.

Über die Beziehung zwischen Konstitution und Substantivität hat man zwar keine wirklich umfassende und befriedigende Theorie aufstellen können, doch hat man einige Regeln ermittelt, an Hand derer Substantivität mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden kann. Eine dieser Regeln besagt, dass Substantivität dann auftritt, wenn entweder eine grosse Anzahl konjugierte Doppelbindungen vorhanden ist oder aber mehrere Ringsysteme in dichter Packung eben angeordnet vorliegen.

Wie oben bereits erwähnt, ist auf plane Anordnung der *Pfeiffer'schen* Komplexe aus dem optischen Verhalten geschlossen worden. Sie waren aber infolge Wasserunlöslichkeit zur Prüfung auf Substantivität nicht geeignet. Wir waren also genötigt, wasserlösliche Salicylaldehydverbindungen herzustellen, um damit zu wasserlöslichen Komplexen zu kommen. Im Interesse einer exakten wissenschaftlichen Untersuchung der neuen Komplexe, stellten wir zunächst einige sulfofreie Modellsubstanzen dar.

Als Ausgangssubstanzen dienten uns Benzolazosalicylaldehyd²⁾ und Naphtalin- α -azosalicylaldehyd³⁾. Diese wurden in alkoholischer Lösung bzw. Suspension mit Äthylendiamin und o-Phenylendiamin kondensiert. Zur Darstellung der Cu- bzw. Ni-Komplexe wurden die Kondensationsprodukte in Pyridinlösung mit Cu- bzw. Ni-Acetat kurze Zeit erwärmt. Die Co-Komplexe wurden in etwas abweichender Weise

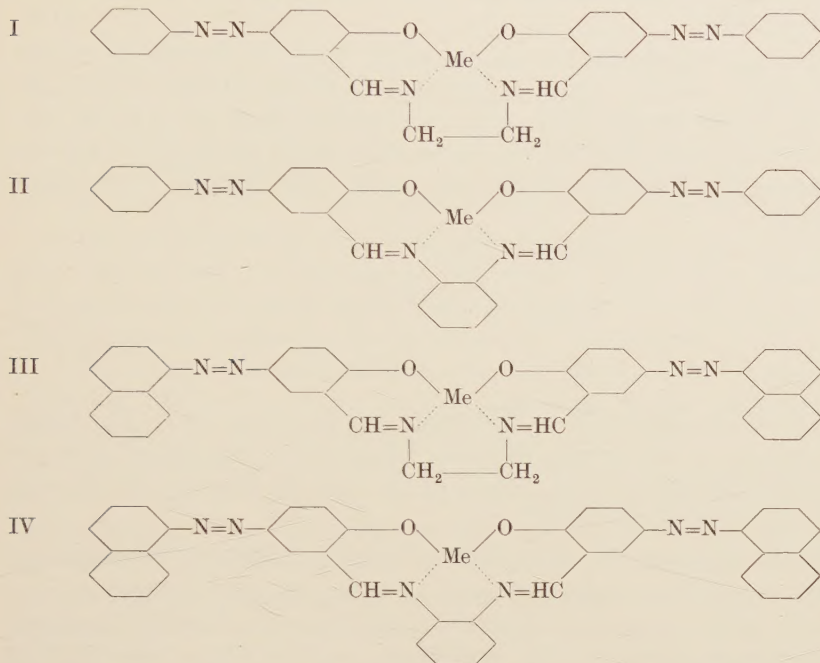
¹⁾ *E. G. Cox*, J. chem. Soc. London **1935**, 459; **1936**, 775.

²⁾ *E. Tummeley*, Ann. **251**, 182 (1889).

³⁾ *R. Nath* und *B. Gosh*, J. Indian chem. Soc. **5**, 487; C. **1928**, II, 2243.

durch Erwärmung von Azoaldehyd in alkoholischer Lösung mit Äthylen- bzw. o-Phenylendiamin und Co-Acetat erhalten.

Die Konstitution der neuen Komplexe lässt sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:

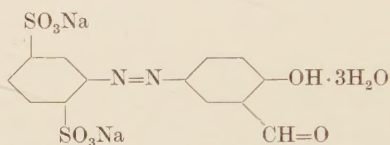


Me	fest	Lösungsfarbe
	Komplexe des Typus I.	
Cu	aus Nitrobenzol schwarzgrüne metallisch glänzende Schuppen	in Pyridin braunstichig gelbgrün
Ni	aus Pyridin bräunlichrote Nadeln . . .	in Pyridin orange
Co	aus Nitrobenzol rotbraune Kristalle . .	in Pyridin braunstichig rot
	Komplexe des Typus II.	
Cu	aus Nitrobenzol dunkelbraune Nadeln .	in Pyridin bräunlich gelb
Ni	aus Nitrobenzol rote Nadeln	in Pyridin rotorange
Co	aus Nitrobenzol fast schwarze Kristalle .	in Pyridin bräunlich rotorange
	Komplexe des Typus III.	
Cu	aus Nitrobenzol braunschwarze Nadeln .	in Pyridin braunstichig gelb
Ni	aus Pyridin glänzende rote Nadeln . . .	in Pyridin gelborange
Co	aus Pyridin dunkelbraune Kristalle . . .	in Pyridin rotorange
	Komplexe des Typus IV.	
Cu	aus Pyridin rötlich braune Kristalle . .	in Pyridin rotorange
Ni	aus Pyridin rote, glänzende Nadeln . . .	in Pyridin rotorange
Co	aus Nitrobenzol dunkelbraune Kristalle .	in Pyridin braunorange

Die metalfreien Grundkörper des Typus III und IV sowie deren Metallkomplexe geben mit konz. H_2SO_4 intensiv blaue Halochromie. Sämtliche Komplexe schmelzen bei 300°C noch nicht.

Nach diesen Modellversuchen schritt ich zum Aufbau wasserlöslicher Komplexe.

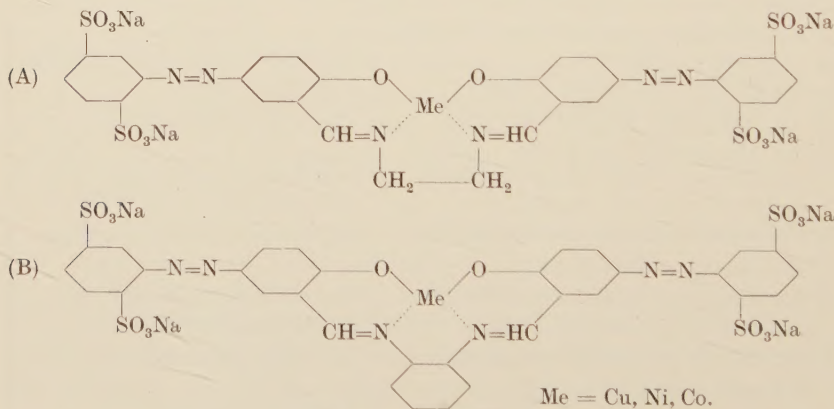
Als erste Ausgangssubstanz diente die Benzol-azo-salicylaldehydisulfonsäure, welche durch Kuppelung der diazotierten Anilin-2,5-disulfosäure mit Salicylaldehyd in alkalischem Medium in guter Ausbeute erhalten wird. Ihr Na-Salz kristallisiert aus wässrigem Alkohol in orangegelben Nadeln und enthält gemäss der Analyse 3 Mole Kristallwasser



Die Kondensation dieses Aldehyds mit Äthylen- und o-Phenylen-diamin ging in wässrig-alkoholischer Lösung glatt vor sich. Die neuen Farbstoffe, orangerote bzw. rote Pulver, sind in Wasser mit orangeroter Farbe sehr leicht löslich.

Zur Darstellung der Komplexe schlug ich folgenden Weg ein:

Das Na-Salz der Tetrasulfonsäure des betreffenden Diimins wurde in Wasser gelöst, eine hinreichende Menge Metallcarbonat zugegeben und das Ganze unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde wurde die Lösung von unverbrauchtem Metallcarbonat abfiltriert und der lösliche Komplex durch Aussalzen isoliert. Den Komplexen sind folgende Konstitution zuzuschreiben:



Über Aussehen und Lösungsfarben der Komplexe unterrichtet folgende kleine Zusammenstellung:

Me	fest	wässrige Lösung
	Komplexe des Typus A.	
Cu	rötlich braunes Pulver	braunstichig orange
Ni	oranges Pulver.	rotorange
Co	schwarzes Pulver.	braunrot
	Komplexe des Typus B.	
Cu	braunes Pulver	braunstichig orange
Ni	orangerotes Pulver	orangerot
Co	schwarzes Pulver.	intensiv rotbraun

Bemerkenswert ist das Verhalten gegen Säuren. Aus der wässrigen Lösung des Cu-Komplexes des Typus A fällt auf Zusatz von 10%iger Salzsäure ein intensiv karminroter Niederschlag aus, der beim Erwärmen mit hellgelber Farbe wieder in Lösung geht.

Bei entsprechendem Ni-Komplex beobachtet man für den Bruchteil einer Sekunde eine dunkle Färbung, dann findet sehr rasch über intensiv orangerot Aufhellung nach blass gelb statt.

Die tiefen Farbtöne beruhen zweifelsohne auf Säureaddition an die Azogruppe, ähnlich wie bei dem Farbumschlag von Congorot mit Mineralsäuren. Die Aufhellung ist auf das Herauslösen des Metalls aus dem Komplex und Hydrolyse der Imidbrücken zurückzuführen.

Bemerkenswert ist, dass der metallfreie Azokörper eine solch intensive Farberscheinung nicht gibt, wahrscheinlich weil er zu schnell hydrolysiert wird. Dies bedeutet, dass durch die Komplexbildung die Hydrolyse erschwert wird. Dies tritt sehr einprägsam beim Co-Komplex in Erscheinung. Die braunrote Lösung wird mit HCl intensiv violettrot, und diese Farbe bleibt auch beim Kochen bestehen.

Die Säurebeständigkeit der Komplexe nimmt also zu in der Reihenfolge Ni $\rightarrow$ Cu $\rightarrow$ Co.

Ganz analoge Farberscheinungen und die gleiche Reihenfolge der Säurebeständigkeit beobachtet man bei den Komplexen des Typus B, nur mit dem Unterschied, dass die Säurebeständigkeit deutlich grösser ist als beim Typus A.

Nunmehr ging ich dazu über, meine neuen Farbstoffe und deren Komplexe auf ihre Substantivität zu prüfen.

Bei den Versuchen wurde naturgemäss stets unter den gleichen Bedingungen gefärbt, und zwar nach folgendem Ansatz:

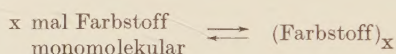
Flotte	1:25
Farbstoff	2%
Glaubersalz	20%
Soda	1%

Bei 40° wurde mit dem Garn eingegangen, in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden zum Kochen getrieben und $\frac{3}{4}$ Stunden kochend gefärbt.

Es stellte sich heraus, dass die beiden metallfreien Grundkörper nur äusserst schwach auf die Faser aufziehen und bei kurzem Spülen fast völlig ausgewaschen werden. Die Verknüpfung von 2 Molekülen Azokörper mit Äthylen- bzw. Phenylendiiminbrücke ruft also keine merkliche Substantivität hervor. Dagegen weisen die Cu- und Ni-Komplexe Substantivität auf.

Der Cu-Komplex des Farbstoffs mit Äthylendiiminbrücke färbt ein ziemlich reines Schwefelgelb. Der entsprechende Ni-Komplex zeigt ziemlich genau den Farbton einer 0,5%igen Ausfärbung von Chlorantinitlichtechtgelb 2 RLL (Ciba). Der Cu-Komplex des Farbstoffs mit Phenylendiaminbrücke färbt etwas röter und stumpfer als derjenige mit Äthylendiiminbrücke. Das gleiche gilt für den Ni-Komplex.

Bekanntlich sind die guten substantiven Farbstoffe semikolloid bis kolloid gelöst. In der Färbeflotte liegt ein Gleichgewicht vor zwischen monomolekular gelöstem Farbstoff und hochmolekularem lockerem Assoziat:

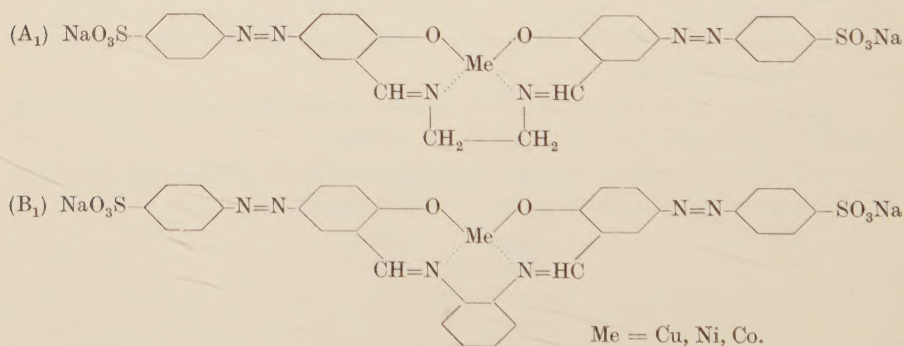


Die Häufung von Sulfogruppen begünstigt die Lösung in monomolekularer oder zumindest hochdisperser Form und wirkt daher auf die Substantivität nachteilig.

Es war also in Erwägung zu ziehen, ob nicht ausgehend von Sulfanilsäure Komplexe mit besserer Substantivität erhalten werden könnten.

Zu diesem Zweck wurde Benzol-azo-salicylaldehyd-sulfonsäure¹⁾ mit Äthylendiamin und o-Phenylendiamin kondensiert und die Komplexbildung in der eben geschilderten Weise durchgeführt. Die gelartige Form, in der die Komplexe sich beim Aussalzen abscheiden, ist viel ausgeprägter als bei den erst angeführten Komplexen.

Den neuen metallhaltigen Farbstoffen kommen folgende Formelbilder zu:



¹⁾ E. Tummelley, Ann. **251**, 182 (1889).

Me	fest	Lösungsfarbe in Wasser
	Komplexe des Typus A ₁ .	
Cu	gelblich, braunes Pulver.	braunrot
Ni	orangerotes Pulver	orange
Co	braunes Pulver	braunorange
	Komplexe des Typus B ₁ .	
Cu	braunschwarzes Pulver	braunrot
Ni	orangerotes Pulver	orangerot
Co	braunes Pulver	rotbraun

Die Färbeversuche, die in gleicher Weise durchgeführt wurden wie oben, brachten die Bestätigung meiner Vermutung. Der Cu- und Ni-Komplex des Äthylendiiminfarbstoffs (Typus A₁) sind beide auffallend substantiv. Der Cu-Komplex färbt Baumwolle gelb etwa mit dem Farbton des nachgekupferten Direktechtgelb B (Ciba). Der Ni-Komplex zieht mit gelboranger Farbe auf, ähnlich dem Direktorange G (Ciba). Die Ausfärbungen auf Viscosekunstseide sind besonders schön.

Die Komplexe mit Phenylendiiminbrücke (Typus B₁) färben etwa in gleicher Intensität wie die Komplexe ausgehend von Anilin-2,5-disulfonsäure.

Es darf wohl hervorgehoben werden, dass die Tatsache, dass an sich nicht substantive Farbstoffe durch einfache Komplexbildung substantiv werden, besonderes Interesse verdient. Meines Wissens ist eine ähnliche Erscheinung bisher noch nicht beobachtet worden. Es ist heute eine gesicherte Erkenntnis, dass eine der Voraussetzungen für die Substantivität der ebene Bau eines Moleküls unter gleichzeitiger Erreichung einer gewissen Flächenausdehnung ist, wie er in längeren konjugierten Doppelbindungssystemen und bei kondensierten aromatischen oder ungesättigten Ringsystemen vorliegt. Nun wissen wir aber durch die Untersuchungen *Pfeiffer's* über die Konfiguration der tricyclischen Komplexe aus Salicylaldehyddiimininen, dass diese Komplexe plane Konfiguration besitzen. Dies heisst aber nichts anderes, als dass bei der Komplexbildung an unseren Benzolazosalicylaldehyddiimininen die beiden Azofarbstoffreste gezwungen werden, sich mit dem tricyclischen Komplexsystem eben anzuordnen. In den metallfreien Diimininen ist noch freie Drehbarkeit an den einfachen Bindungen der Diimidgruppen vorhanden; in den Komplexen aber ist diese aufgehoben.

Im Zusammenhang mit diesem Befund erschien die Frage interessant, ob nicht Farbstoffe aus Salicylaldehyd, die an sich schon substantiv sind, bei der Nachbehandlung mit Äthylendiamin Kupfersalz bzw. Äthylendiaminnickelsalz besonders waschechte Färbungen ergeben würden. Daher stellte ich das Kupplungsprodukt von tetrazo-

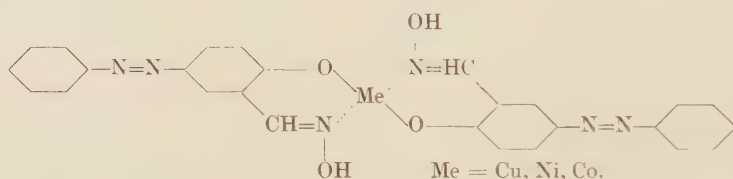
tierter Diaminostilbendisulfonsäure mit 2 Molen Salicylaldehyd her. Der Farbstoff ist in neutraler Lösung ein schönes Gelb; mit Soda wird die Lösung intensiv orangerot. Das Produkt ist gut substantiv und zieht aus sodaalkalischer Flotte rotorange auf Baumwolle auf. Mit verdünnter Essigsäure schlägt die Ausfärbung nach goldgelb um. Wird die Ausfärbung mit Äthylendiamincuprisalz behandelt, so ändert sich der Farbton nach rotorange ähnlich dem Chlorantinorange TR (Ciba). Die Nachbehandlung mit Diäthylendiaminnickelsalz ergibt ein schönes Orangerot, nahezu von der Nuance des Chlorantinlichtrot 5 GLL (Ciba). Diese nachbehandelten Ausfärbungen ändern ihren Farbton mit Essigsäure interessanterweise nicht mehr.

Es erschien uns noch die Frage interessant, ob lösliche Azofarbstoffe, welche das Salicylaldoxim als komplexbildende Gruppe enthalten, bei der Komplexbildung substantiv werden.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen von *E. G. Cox*¹⁾ weiss man, dass die Komplexe des Salicylaldoxims ebene Konfiguration besitzen.

Als Modellsubstanz diene Benzolazosalicylaldoxim²⁾, welches mit Cu, Ni, Co-Acetat in methanolischer Lösung in die entsprechenden Komplexe übergeführt wurde.

Die Komplexe haben folgende Struktur:



Me	fest	Lösungsfarbe
Cu	aus Nitrobenzol grüngelbe Kristalle. . .	in Pyridin braunstichig gelb
Ni	aus Nitrobenzol gelbgrüne Kristalle. . .	in Pyridin grünstichig gelb
Co	aus Pyridin + Methanol dunkelgraubraune Nadeln	in Chloroform oliv braun

Zur Darstellung des wasserlöslichen Cu-Komplexes wurde das Kupplungsprodukt aus Sulfanilsäure mit Salicylaldehyd¹⁾ in das Oxim und dieses durch Erwärmen in sodaalkalischer Lösung mit Cu-carbonat in den Cu-Komplex übergeführt. Er bildet ein braunes Pulver und ist in Wasser mit brauner Farbe löslich. Während das Oxim keine Spur von Substantivität zeigt, weist der Cu-Komplex eine solche auf.

¹⁾ *E. G. Cox*, J. chem. Soc. London **1935**, 459; **1936**, 775.

²⁾ *E. Tummeley*, Ann. **251**, 182 (1889).

Wir sehen also, dass zur Erzeugung des substantiven Charakters die Verknüpfung der beiden Farbstoffmoleküle durch eine Äthylendiimin- bzw. Phenylendiiminbrücke nicht unbedingt nötig ist. Das wesentliche ist die Erzwingung der ebenen Anordnung zweier Moleküle Monoazofarbstoff durch das komplexbildende Metall.

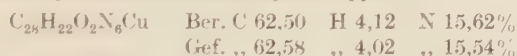
Es erscheint reizvoll, auf dieser neuen Erkenntnis weiter aufzubauen.

Experimenteller Teil.

I. Benzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin. 9 g Benzol-azo-salicylaldehyd¹⁾ und 1,2 g Äthylendiamin werden in 250 cm³ Alkohol 20 Minuten erhitzt. Das abgeschiedene Produkt wird aus Xylol umkristallisiert: Goldorange Kristalltafeln. Smp. 226–227°.



a) Cu-Komplex: 4,76 g I in 50 cm³ Pyridin und 3 g Kupferacetat in 15 cm³ Pyridin werden zusammen 20 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Komplexsalz mit verd. Ammoniak gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert: Metallisch, graphit ähnliche, glänzende durchsichtige Schuppen.



b) Ni-Komplex: Analog Ia aus 1,19 g I in 15 cm³ Pyridin und 0,7 g Ni-Acetat in 5 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Pyridin: glänzende rote Nadeln.



c) Co-Komplex: 2,5 g Benzol-azo-salicylaldehyd, 0,3 g Äthylendiamin und 1,5 g Co-Acetat werden in 75 cm³ Alkohol unter Rühren kurze Zeit erhitzt. Das abgeschiedene Komplexsalz wird aus Nitrobenzol umkristallisiert: braune glänzende Nadeln.



II. Benzol-azo-salicylaldehyd-phenylendiimin. 6,75 g Benzol-azo-salicylaldehyd und 1,62 g o-Phenylendiamin werden in 280 cm³ Alkohol ½ Stunde erhitzt. Umkristallisieren des abgeschiedenen Produktes aus Xylol. Rote, glänzende Kristalle. Smp. 202–203°.



a) Cu-Komplex: Analog Ia aus 2,62 g II, 1,5 g Kupferacetat in 50 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Pyridin oder Nitrobenzol. Braune Kriställchen.



b) Ni-Komplex: Analog IIa aus 1,75 g II, 1 g Ni-acetat in 30 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Nitrobenzol: glänzende rote Nadeln.



c) Co-Komplex: Analog Ia aus 2,3 g Benzol-azo-salicylaldehyd, 0,54 g Phenylendiamin und 1,5 g Co-Acetat in 100 cm³ verd. Alkohol. Metallisch glänzende, schwarze Nadeln.



III. Naphtalin-α-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin. Eine Suspension von 8,3 g Naphtalin-α-azo-salicylaldehyd²⁾ in 150 cm³ Alkohol werden mit einer alkoholischen Lösung von 0,9 g Äthylendiamin versetzt und nach Zugabe von 1 cm³ Eisessig 1 Stunde

¹⁾ E. Tummeley, Ann. **251**, 182 (1889).

²⁾ R. N. Sen und B. Gosh, C. **1928**, II, 2243.

erhitzt. Umkristallisieren des beim Erkalten abgeschiedenen Produktes aus Pyridin. Kleine rote Nadeln. Smp. 213—215°.



a) Cu-Komplex: Analog Ia aus 6 g III und 3 g Cu-Acetat in 45 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Glänzende, braunschwarze Nadeln.



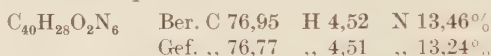
b) Ni-Komplex: Analog Ib aus 2,7 g III und 1,3 g Ni-Acetat in 20 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Pyridin. Glänzende rote feine Nadeln.



c) Co-Komplex: Analog Ic aus 2,7 g Naphtalin- α -azo-salicylaldehyd, 0,3 g Äthylendiamin und 1,5 g Co-Acetat in 150 cm³ Alkohol. Umkristallisieren aus Pyridin. Dunkelbraune Kristalle.



IV. Naphtalin- α -azo-salicylaldehyd-phenylendiimin. Eine Suspension von 2,8 g Naphtalin- α -azo-salicylaldehyd in 100 cm³ Alkohol wird mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Phenylendiamin versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Kondensationsprodukt lässt sich aus Chlorbenzol umkristallisieren: Rote, glänzende Nadeln vom Smp. 211°.



a) Cu-Komplex: Analog IIa aus 6,2 g IV in 25 cm³ Pyridin und 3 g Cu-Acetat. Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin: Rötlich braune bis schwarzbraune Kristalle mit metallischem Glanz.



b) Ni-Komplex: Analog IIb aus 1,24 g IV in 10 cm³ Pyridin und 0,5 g Ni-Acetat. Umkristallisieren aus Pyridin: Rote glänzende Kristallnadeln.



c) Co-Komplex: Analog IIc aus 2,7 g Naphtalin- α -azo-salicylaldehyd in 150 cm³ Alkohol, 0,54 g Phenylendiamin in verd. Alkohol und 1,5 g Co-Acetat. Umkristallisieren aus Nitrobenzol: Dunkelbraune Kristalle.



Die Komplexe der Grundkörper I, II, III und IV schmelzen bei 300° noch nicht und sind im allgemeinen nur in Pyridin und Nitrobenzol löslich.

V. 2,5-Disulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz). 30 g Anilin-2,5-disulfonsäure (81,3%iges techn. Produkt) werden in üblicher Weise diazotiert und mit 12,2 g (1/100 Mol) Salicylaldehyd in 120 cm³ 2-n. NaOH gekuppelt. Kupplungsdauer: ca. 20 Minuten. Nach 15 Minuten Stehen wird die Lösung mit etwas Essigsäure sowie 140 g Kochsalz versetzt und gekocht bis alles gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in Form feiner orangefarbener Nadeln ab. Ausbeute 37 g. Umkristallisieren aus Alkohol+ Wasser (5:1). Sehr leicht löslich in Wasser mit orangegelber Farbe.



VI. 2,5-Disulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin (Na-Salz). 9,6 g V, gelöst in 100 cm³ Alkohol+20 cm³ Wasser, werden mit einer alkoholischen Lösung von 0,6 g Äthylendiamin versetzt und 15 Minuten erhitzt. Das beim Abkühlen sich abscheidende Produkt wird aus Wasser+Alkohol umkristallisiert. Schön orangefarbenes Pulver.

a) Cu-Komplex: Die Lösung von 1 g VI in 50 cm³ Wasser wird mit 1 g Cu-Carbonat unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Dann wird von nicht umgesetztem Cu-Carbonat abfiltriert und aus dem Filtrat der Komplex durch Aussalzen gefällt. Rötlich braunes Pulver.

b) Ni-Komplex: Analog VIa aus 1 g VI in 100 cm³ Wasser und 1 g Ni-Carbonat.

c) Co-Komplex: Analog VIa aus 1 g VI in 50 cm³ Wasser und 1 g Co-Carbonat. Isolierung durch Eindampfen der filtrierten Lösung. Schwarzes Pulver.

VII. 2,5-Disulfobenzol-azo-salicylaldehyd-phenylendiimin. 2,4 g V, gelöst in 25 cm³ Alkohol + 5 cm³ Wasser werden mit 0,25 g Phenylendiamin versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Ausfällen durch Ätherzugabe. Rotes Pulver.

a) Cu-Komplex: Analog VIa aus 2,4 g V, 0,25 g o-Phenylendiamin und 1 g Cu-Carbonat in 200 cm³ Wasser. Braunes Pulver.

b) Ni-Komplex: Analog VIb aus 2,4 g V, 0,25 g Phenylendiamin und 1 g Ni-Carbonat. Dunkelorangerotes Pulver.

c) Co-Komplex: Analog VIc aus 1,2 g V, 0,15 g o-Phenylendiamin und 1 g Co-Carbonat. Fast schwarzes Pulver.

VIII. 4-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd (Na-Salz)¹⁾.

IX. 2-Sulfobenzol-azo-salicylaldehyd-äthylendiimin. 3,6 g VIII, gelöst in 75 cm³ Alkohol + 75 cm³ Wasser, werden mit einer wässrigen Lösung von 0,7 g Äthylendiaminchlorhydrat, 1 cm³ Pyridin versetzt und das Ganze 20 Minuten erhitzt. Das Kondensationsprodukt fällt als goldgelbe kristalline Masse aus.

a) Cu-Komplex: Eine mit Soda schwach alkalisch gemachte Lösung von 1,8 g VIII in 50 cm³ Wasser wird mit 0,5 g Äthylendiaminchlorhydrat + 1 g Soda versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Das dabei z. T. abgeschiedene Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von 200 cm³ Wasser wieder in Lösung gebracht und nach Zusatz von 3 g Cu-Carbonat $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Aus der abfiltrierten Lösung wird der Komplex durch Ausfällen isoliert. Gelbbraunes Pulver.

b) Ni-Komplex: Analog IXa aus 1,8 g VIII, 0,5 g Äthylendiamin-chlorhydrat und 3 g Ni-Carbonat. Orangerotes Pulver.

c) Co-Komplex: Analog IXa aus 1,8 g VIII, 0,5 g Äthylendiamin-chlorhydrat und 3 g Co-Carbonat. Braunes Pulver.

X. 4-Sulfo-benzol-azo-salicylaldehyd-phenylendiimin. Analog IX aus 3,6 g VIII in 100 cm³ Alkohol + 50 cm³ Wasser, 5 g o-Phenylendiamin, gelöst in 10 cm³ Wasser. Dunkelrotes Pulver.

a) Cu-Komplex: Analog IXa aus 1,8 g VIII, 0,3 g o-Phenylendiamin und 3 g Cu-Carbonat in sodaalkalischer Lösung. Braunes Pulver.

b) Ni-Komplex: Analog a aus 1,8 g VIII, 0,3 g o-Phenylendiamin und 2 g Ni-Carbonat in sodaalkalischer Lösung. Isolierung durch Eindampfen der abfiltrierten Lösung. Orangerotes Pulver.

c) Co-Komplex: Analog a aus 1,8 g VIII, 0,3 g o-Phenylendiamin und 3 g Co-Carbonat in sodaalkalischer Lösung. Braunes Pulver.

Die Grundkörper V, VI, VII und deren Komplexe sind in Wasser sehr leicht löslich. Bei Grundkörper IX und X und deren Komplexen ist die Löslichkeit in Wasser etwas geringer.

XI. Disazofarbstoff aus Diaminostilbendisulfonsäure und Salicylaldehyd. 10,2 g (1/40 Mol) Diaminostilbendisulfonsäure werden in üblicher Weise diazotiert und mit 6,1 g (2/40 Mole) Salicylaldehyd, gelöst in 100 cm³ Wasser + 3 g NaOH und 5 g Soda bei 0° gekuppelt. Kupplungsdauer: 1 Stunde. Nach Zugabe von 50 g Kochsalz und verd. Salzsäure wurde die Lösung auf 70° erwärmt, wobei der Farbstoff ausfällt. Braungelbes Pulver. In Wasser mit orangegelber Farbe löslich.

XII. Benzolazosalicylaldoxim¹⁾.

XIII. Komplexe des Benzolazosalicylaldoxims.

¹⁾ E. Tummeley, Ann. **251**, 182 (1889).

a) Cu-Komplex: Die Lösung von 1,4 g XII in 100 cm³ Methanol wird unter Rühren mit der heissen Lösung von 1 g Cu-Acetat in 100 cm³ Methanol versetzt. Der Cu-Komplex scheidet sich sofort aus. Umkristallisieren aus Nitrobenzol: Grüngelbe, metallisch glänzende Kristalle.

$C_{26}H_{20}O_4N_6Cu$	Ber. C 57,39	H 3,71	N 15,45%
	Gef. „ 57,37	„ 3,74	„ 15,31%

b) Ni-Komplex: $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen von 2,4 g XII in 10 cm³ Pyridin mit einer Lösung von 1,5 g Ni-Acetat in 10 cm³ Pyridin. Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin. Grüne, glänzende lange Nadeln.

$C_{26}H_{20}O_4N_6Ni$	Ber. N 15,59%	Gef. N 15,85%
------------------------	---------------	---------------

c) Co-Komplex: Analog dem Cu-Komplex aus 1,2 g XII in 30 cm³ Methanol und 1 g Co-Acetat in 50 cm³ Methanol. Umkristallisieren aus Pyridin+Methanol: Dunkelgrüne feine Nadeln.

$C_{26}H_{20}O_4N_6Co$	Ber. C 57,88	H 3,73	N 15,58%
	Gef. „ 57,87	„ 3,89	„ 15,52%

XIII. Cu-Komplex des 4-Sulfobenzo-azo-salicylaldoxims. Die mit etwas Soda alkalisch gemachte Lösung von 1,7 g benzol-azo-salicylaldoximsulfonsaures Natrium¹⁾ in 150 cm³ Wasser wird nach Zusatz von 2 g Cu-Carbonat $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rühren gekocht. Isolierung des Komplexes durch Aussalzen der abfiltrierten Lösung. Braunes Pulver in Wasser mit brauner Farbe löslich.

¹⁾ E. Tummeley, Ann. **251**, 182 (1889).

Lebenslauf.

Ich, *Fikret Iber*, wurde am 9. Dezember 1922 in Izmir (Türkei) als Sohn des M. Celâlettin Iber geboren. Nachdem ich in dieser Stadt die Primar- und Mittelschule besucht hatte, trat ich im September 1937 in das Gymnasium (Izmir Erkek Lisesi) ein, das ich nach Erlangung des Reifezeugnisses im Sommer 1940 verliess. Während der darauf folgenden zwei Jahre war ich an der Universität Istanbul immatrikuliert. Im Februar 1943 begab ich mich nach Deutschland, wo ich im Sommersemester 1943 an der Technischen Hochschule zu Dresden mit dem Chemiestudium begann, das ich bis zum grossen Bombenangriff auf Dresden im Februar 1945 fortsetzen konnte. Am 24. März 1945 kam ich in die Schweiz und liess mich an der Universität Basel immatrikulieren. Nachdem ich meine Arbeiten in der anorganischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und in der organischen Abteilung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein mit Examen abgeschlossen hatte, begann ich Ende Wintersemester 1948/49 auf Veranlassung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger die vorliegende Dissertation, die Anfang Wintersemester 1951/52 ihren Abschluss fand. Die Teilexamina in Mineralogie, physikalischer Chemie und Physik legte ich bei den Herren Proff. Dr. M. Reinhard, W. Kuhn und P. Huber ab.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1951.

